

УДК 661.728.89:678.01:53

**О ВЗАИМОСВЯЗИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ  
ЦИАНЭТИЛИРОВАННЫХ ПРЕПАРАТОВ И ИСХОДНОЙ  
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ \***

***К. Х. Разиков, Э. Д. Тягай, В. И. Садовникова,  
Х. У. Усланов***

Среди различных модифицированных целлюлозных материалов важное место занимает цианэтилированная хлопковая целлюлоза, обладающая рядом технических преимуществ [1—3]. Появление в таких продуктах указанных преимуществ объясняется, очевидно, изменением состава и формы макромолекул целлюлозы в процессе цианэтилирования, а также изменением их надмолекулярной структуры.

Введение цианэтильных групп в макромолекулу целлюлозы в небольших количествах повышает и реакционную способность последней, как в случае получения смешанных эфиров [4], так и в случае привитой сополимеризации под действием  $\gamma$ -излучений  $\text{Co}^{60}$  [5].

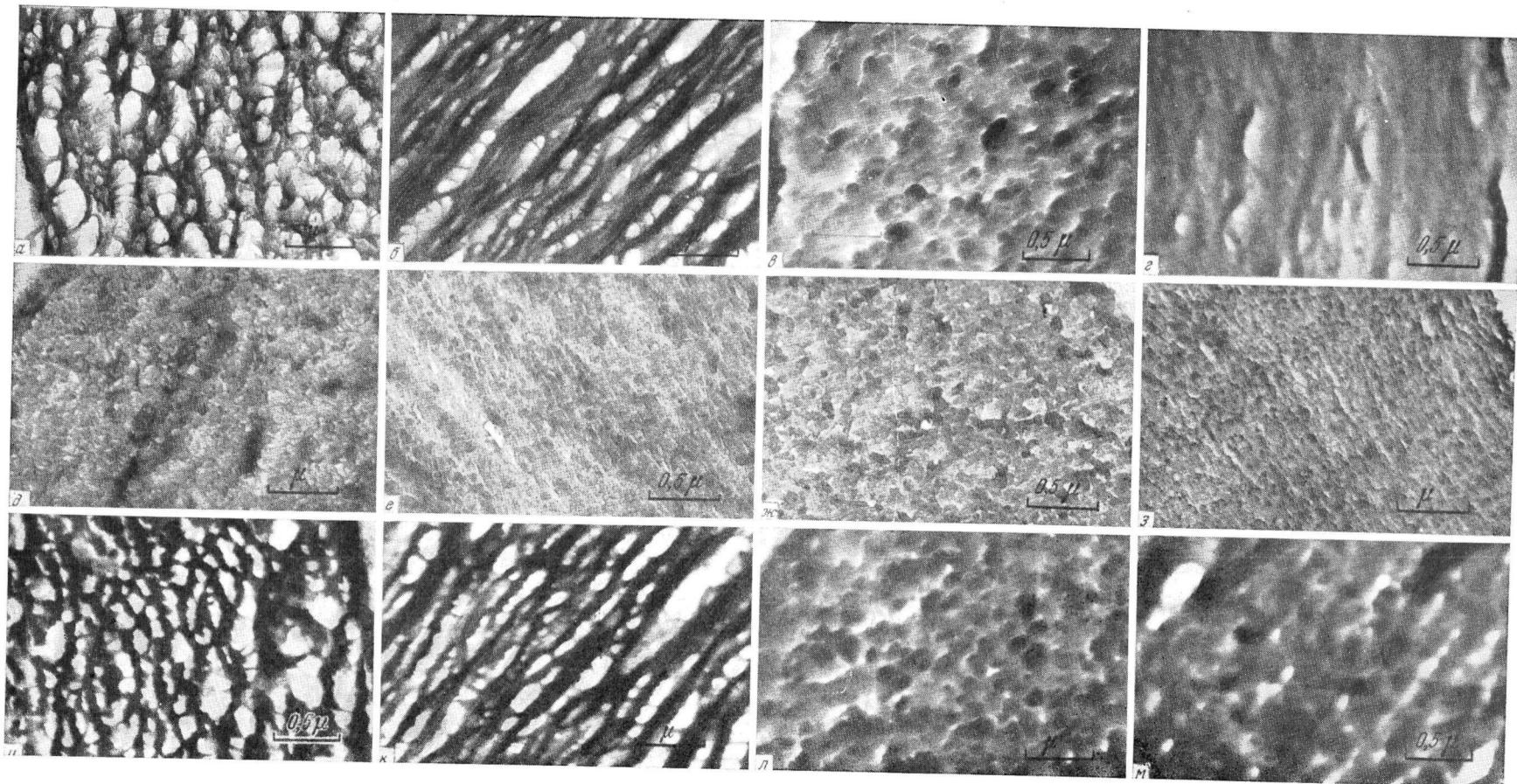
В проведенных нами ранее исследованиях [6, 7] выявлены особенности микроструктуры цианэтилированных целлюлозных волокон различной степени замещения. Установлено, что при цианэтилировании волокон хлопка существенно изменяется как тонкая структура отдельных микрофибрилл, так и сложная макроструктура волокна. При помощи электронно-микроскопических методов исследования обнаружено, что надмолекулярная структура цианэтилированной целлюлозы устойчива к действиям растворов серной кислоты и разбавленных растворов гидроокиси триэтилбензиламмония.

Наряду с вышесказанным следует отметить следующее обстоятельство: как показано нами ранее [8], при обработке хлопковой целлюлозы 18%-ным раствором едкого натра при 0°, а также при последующей обработке ее инклюдирующими реагентами (изоамиловый и гептиловый спирты) и, наконец, при обработке смесью глицерин — вода наблюдаются различные структурные превращения в целлюлозе. Было отмечено, что такие препараты заметно отличаются друг от друга по своей реакционной способности, например, в реакции Михаэля (частный случай — реакция цианэтилирования). Если учесть, что между структурными и химическими превращениями целлюлозы существует определенная взаимосвязь, то представляло интерес выявить особенности надмолекулярной структуры химически превращенной целлюлозы в зависимости от исходной структуры самой целлюлозы.

**Методика эксперимента и объекты исследования**

Были получены препараты целлюлозы с различной физической структурой. Для этого хлопковую целлюлозу обрабатывали разными способами: 1) 18%-ным раствором едкого натра при 0°; 2) то же, с последующей инклюдацией изоамиловым спир-

\* 6-е сообщение из серии «Влияние различных обработок на микроструктуру целлюлозных волокон».



*a, б* — волокна I; *в, г* — волокна II; *д, е* — волокна III; *ж, з* — волокна IV; *и, к* — волокна V; *л, м* — волокна VI; *а, в, д, ж, и, л* — поперечные срезы; *б, г, е, з*, *к, м* — продольные срезы

том; 3) то же, с последующей инклюдацией гептиловым спиртом; 4) смесь глицерин — вода (1 : 1) при температуре кипения; 5) то же, с последующей инклюдацией изоамиловым спиртом. Условия этих обработок подробно описаны ранее [8]. Далее обработанные препараты целлюлозы были подвергнуты реакции цианэтилирования в одних и тех же условиях. Цианэтилирование проводили по следующей методике: обработка 1%-ным раствором едкого натра при комнатной температуре в течение 20 мин. с отжимом на центрифуге до привеса 80—90% при  $M = 1 : 30$ , в дальнейшем образцы целлюлозы обрабатывали акрилонитрилом в колбе с обратным холодильником в течение 30 мин. при 60°. Промыты последовательно водой, 2%-ным раствором уксусной кислоты и снова водой до нейтральной реакции, образцы сушили, взвешивали и в них определяли содержание азота методом Къельдаля [9]. Приведенные условия цианэтилирования наиболее мягкие (1%-ный раствор едкого натра), а это было выбрано нами для того, чтобы наглядно показать действие предварительных обработок, т. е. структурных модификаций целлюлозы, на ее реакционную способность. Для сравнения цианэтилированию также был подвергнут образец исходной хлопковой целлюлозы.

Было использовано шесть видов цианэтилированных препаратов целлюлозы; условия получения их и характеристики приведены в таблице.

#### Цианэтилированные образцы хлопковой целлюлозы

Образец, №	Вид предварительной обработки	Содержание азота в цианэтилизированной целлюлозе, %
I	—	2,8
II	18%-ным раствором NaOH	5,0
III	18%-ным раствором NaOH с последующей инклюдацией изоамиловым спиртом	7,5
IV	18%-ным раствором NaOH с последующей инклюдацией гептиловым спиртом	7,8
V	Смесью глицерин : вода (1 : 1)	3,2
VI	Смесью глицерин : вода (1 : 1) с последующей инклюдацией изоамиловым спиртом	3,5

#### Результаты и их обсуждение

Результаты электронномикроскопических наблюдений структурно-модифицированных препаратов целлюлозы рассмотрены нами ранее [8].

На рисунке, *a*, *b*, *e*, *g* представлены соответственно электронные микрофотографии поперечных и продольных ультратонких срезов волокон цианэтилизированных целлюлоз (образцы I и II). Результаты наблюдений образцов III и IV показаны на рисунке, *d*, *e*, *ж*, *з* и образцов V и VI — на рисунке, *и*, *к*, *л*, *м*.

При электронномикроскопических наблюдениях прежде всего было установлено следующее: структура как поперечного, так и продольного срезов волокон цианэтилизированной целлюлозы I (рисунок, *a*, *b*) резко отличается от исходной целлюлозы [10]. Как известно, на срезах исходных волокон наблюдается плотная фибрillярная упаковка, а в случае цианэтилизированных целлюлоз I легко заметить четкое распределение слоев вторичной стенки волокна на поперечных срезах (рисунок, *a*) и раздвижение фибрилл на продольных (рисунок, *b*). Этот эффект непосредственно связан с химическим превращением целлюлозы, т. е. с замещением гидроксильных групп в макромолекулах целлюлозы на цианэтильные. Такая модификация целлюлозы и обуславливает различную картину срезов (рисунок, *a*, *b*), которую мы наблюдали. Равномерный характер распределения слоев вторичной стенки на поперечных срезах цианэтилизированного волокна I свидетельствует о равномерном протекании процесса цианэтилизирования по всему поперечному сечению хлопкового волокна, аналогично реакции привитой сополимеризации [11].

При проведении исследований поперечных и продольных срезов волокон, цианэтилизированных после тех или иных обработок (II—VI) установлено, что их микроструктура заметно отличается как от цианэтилизированного образца I, так и между собой.

Из представленных электронных микрофотографий срезов образца II (рисунок, в, г) видно, что полученная картина резко отличается от наблюдаемой для образца I: расслоение на поперечном срезе отсутствует, а на продольных срезах также обнаруживается сравнительно плотная упаковка элементов структуры (микрофибрилл, фибрилл). Такую картину легко объяснить, зная, что процессу цианэтилирования предшествовала обработка целлюлозы 18 %-ным раствором едкого натра при довольно низкой температуре. Как было показано ранее [8], в результате такой обработки происходит разупорядочение плотных участков целлюлозы, расположенных в микрофибриллах (внутрифибрillярное набухание). Именно этот эффект способствовал нарушению слоевой структуры цианэтилированного волокна.

Однако эффект внутрифибрillярного набухания способствовал значительному увеличению степени замещения гидроксильных групп на цианэтильные в процессе цианэтилирования (содержание азота в образце I — 2,8 %, а в образце II — 5,0 %). Как видно из электронномикроскопических картин (рисунок, в, г), структура срезов образца II в отличие от образца I представляет собой сравнительно плотно упакованную картину набухших фибрилл. Однако на поперечных срезах образца II (рисунок, в) не обнаруживается слоистость микроструктуры волокна.

Указанные различия микроструктуры срезов цианэтилированных волокон еще резче проявляются при рассмотрении образцов III и IV. На рисунке, д, е, ж, з приведены электронномикроскопические картины поперечных и продольных срезов, соответственно, образцов III и IV. Показано [8], что разрыхленное состояние целлюлозы, вызванное обработкой едким натром, при инклюдации значительно закрепляется и углубляется вследствие проникновения молекул различных спиртов в межцепное пространство целлюлозы. Изменение физической структуры целлюлозы, обусловленное инклюдацией, сказывается, как и можно было ожидать, на микроструктуре цианэтилированного образца. В результате этого, для образцов III и IV, в отличие от образца II, наблюдаются несколько иные картины срезов. Несмотря на упорядоченность в упаковке фибрилл на продольных срезах образцов III и IV (рисунок, е, з), они не обладают все же строго вытянутой формой. Видны также некоторые отличия в общей картине микроструктуры у образцов III и IV (рисунок, д, е, ж, з). Таким образом обнаружено, что надмолекулярная структура цианэтилированного образца целлюлозы зависит от первоначальной структуры самой целлюлозы.

Подтверждением вышесказанному могут служить результаты электронномикроскопических исследований ультратонких срезов цианэтилированных волокон (образцы V и VI), предварительно обработанных смесью глицерина с водой и инклюдированных изоамиловым спиртом. На рисунке, и, к, представлены электронные микрофотографии поперечного и продольного срезов цианэтилированного образца целлюлозы V. Можно заметить характер распределения, а также форму слоев вторичной стенки на поперечном срезе и фибрилл на продольном. Структура срезов образцов V и I имеет определенное сходство и в то же время некоторые отличия. Распределение элементов структуры срезов в образце V имеет более четкий вид: фибриллы и их слои значительно более разрыхлены чем в образце I. Это обусловлено тем, что при обработке целлюлозы смесью глицерина с водой имеет место лишь межфибрillярное набухание, но их тонкая внутренняя структура остается не затронутой [8]. Поэтому можно предположить, что при цианэтилировании такого препарата в реакции принимают участие только те целлюлозные цепи, которые расположены на поверхности микрофибрилл или их агрегатов.

Представляются интересными результаты электронномикроскопических наблюдений микроструктуры срезов цианэтилированных волокон (образец VI), которые показаны на рисунке, и, л, м. В этом случае, как было указано выше, процессу цианэтилирования предшествовала предваритель-

ная обработка волокон смесью глицерина с водой и последующая инклюзия изоамиловым спиртом. По результатам наблюдений можно заключить, что инклюзия препарата изоамиловым спиртом вызывает заметный эффект внутрифибриллярного набухания. При набухании микрофибрill или их агрегатов значительно уменьшается пространство между ними, обусловленное обработкой образца смесью глицерин — вода, но полностью оно не исчезает. В этом случае в реакции цианэтилирования, по-видимому, будут участвовать макромолекулы, расположенные как на поверхности, так и внутри фибрill целлюлозы. Полученный цианэтилированный препарат будет иметь картину микроструктуры срезов, показанную на рисунке, *л, м.*

### Выводы

1. Результатами проведенных исследований показано, что микроструктура ультратонких срезов цианэтилированных волокон целлюлозы зависит от первоначальной структуры целлюлозы, что подтверждает взаимообусловленность структурных и химических превращений целлюлозы.

2. На основе полученных данных предположено, что при цианэтилировании целлюлозных препаратов, подвергнутых предварительным обработкам, вызывающим внутрифибриллярное набухание, в реакции принимают участие макромолекулы, расположенные как на поверхности, так и внутри структурных элементов целлюлозы. В том случае, если предварительная обработка способствует межфибрillярному набуханию, в реакции цианэтилирования участвуют в основном макромолекулы целлюлозы, находящиеся на поверхности структурных элементов.

Научно-исследовательский институт  
химии и технологий хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию  
20 II 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. Х. У. Усманов, В. И. Садовникова, Г. М. Козин, Узбекский химич. ж., 1958, № 2, 21.
2. Х. У. Усманов, С. Н. Колесов, В. И. Садовникова, Б. Е. Баклицкий, Докл. АН УзССР, 1963, № 3, 25.
3. В. И. Садовникова, Х. У. Усманов, О. П. Козьмина, Ж. прикл. химии, 36, 2522, 1963.
4. В. И. Садовникова, Х. У. Усманов, Сб. Физика и химия природных и синтетических полимеров, тр. НИИХТЦ, вып. I, 1962, Изд-во АН УзССР, стр. 39.
5. I. C. Arthur, I. R. Demint, Пат. США, № 3157460, 1960.
6. К. Х. Разиков, В. И. Садовникова, Х. У. Усманов, Узбекский химич. ж., 1966, № 6, 28.
7. К. Х. Разиков, В. И. Садовникова, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., Б9, 822, 1967.
8. К. Х. Разиков, Э. Д. Тягай, П. П. Ларин, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., А9, 407, 1967.
9. Дж. Нидерль, В. Нидерль, Микрометоды количественного органического анализа, Госхимиздат, 1949, стр. 65.
10. К. Х. Разиков, Х. У. Усманов, У. А. Азизов, Тр. III Европейской конференции по электронной микроскопии в Праге, Т.А, 1964, стр. 409.
11. К. Х. Разиков, Х. У. Усманов. Высокомолек. соед., 8, 387, 1966.

---

### ABOUT RELATION BETWEEN SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF CYANETHYLATED AND NATIVE CELLULOSE

*K. Kh. Razikov, E. D. Tyagai, V. I. Sadovnikova, Kh. U. Usmanov*

#### Summary

Structure of cyanethylated cellulose in comparison with initial cellulose as studied by electronmicroscopic observation of ultrathin crossections has been shown to depend on the initial structure. In dependence on the way of prior swelling of the cellulose samples (intrabunch or interbunch) cyanethylation can proceed through macromolecules inside or on the surface of the microfibrills.